

## OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

N° 349.635

3. — POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES, PYROTECHNIE.

Perfectionnements apportés aux explosifs.

M. CHARLES GIRARD résidant en France.

Demandé le 5 avril 1904.

Délivré le 5 avril 1905. — Publié le 7 juin 1905.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

On sait depuis longtemps que l'association de certains corps à point de fusion déterminé engendre un composé à point de fusion inférieur à celui du composé qui fond à la température la plus élevée.

Il a été constaté que l'association des dérivés nitrés ou azoïques entre eux dans la proportion de leurs poids moléculaires donne naissance à de véritables combinaisons dont le point de fusion est non seulement inférieur aux points de fusion des composants, mais subit un abaissement *maximum*.

Il y a lieu de noter en passant que la préparation de ces composés se fait sans difficultés. Il suffit de mettre en présence des quantités pesées, égales aux poids moléculaires de chacun des composés devant constituer le mélange envisagé, de les mélanger intimement et de les fondre au bain-marie. La masse est ensuite coulée. Après refroidissement, elle est prête pour l'usage auquel on la destine.

Les résultats d'expériences sont consignés dans le tableau suivant :

| COMPOSÉS.         | FORMULE.              | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>DE FUSION. | COMPOSÉS.             | FORMULE.                     | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>DE FUSION. | POINT<br>DE FUSION<br>du mélange. |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Azobenzol .....   | $(C^6H^5)_2Az^2$      | 182                   | 66° 5               | + Binitrobenzine....  | $C^6H^4(AzO^2)^2$            | 168                   | 85°                 | 40°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Binitrotoluène....  | $C^6H^3CH^3(AzO^2)^2$        | 182                   | 71°                 | 34°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Trinitrotoluène.... | $C^6H^2CH^3(AzO^2)^2$        | 227                   | 80°                 | 51°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Trinitroresorcine.. | $C^6H(OH)^2(AzO^2)^2$        | 245                   | 175°                | 64°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Nitronaphtaline.... | $C^{10}H^7AzO^2$             | 173                   | 61°                 | 37°                               |
| Nitronaphtaline.. | $C^{10}H^7AzO^2$      | 173                   | 61°                 | + Diamidoozobenzol..  | $C^6H^3AzH^2C^6H^3(AzH^2)^2$ | 212                   | 117°                | 59°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Trinitrophénol....  | $C^6H^2OH(AzO^2)^2$          | 229                   | 122°                | 61°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Paranitraniline.... | $C^6H^4AzO^2AzH^2$           | 138                   | 147°                | 66°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Naphtylamine....    | $C^{10}H^7AzH^2$             | 143                   | 56°                 | 46°                               |
|                   |                       |                       |                     | + Binitrotoluène....  | $C^6H^3CH^3(AzO^2)^2$        | 182                   | 71°                 | 28°                               |
| Binitrotoluène..  | $C^6H^3CH^3(AzO^2)^2$ | 182                   | 71°                 | + Binitrobenzine....  | $C^6H^4(AzO^2)^2$            | 168                   | 85°                 | 40°                               |
| Crésylol.....     | $C^6H^4CH^3OH$        | 108                   | 31°                 | + Phénol.....         | $C^6H^5OH$                   | 94                    | 40°                 | 7°                                |
| Naphtylamine...   | $C^{10}H^7AzH^2$      | 143                   | 50°                 | + Paratoluidine....   | $C^6H^4CH^3AzH^2$            | 107                   | 45°                 | 13°                               |

Prix du fascicule : 1 franc.

BEST AVAILABLE COPY

| COMPOSÉS.          | FORMULE.            | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>DE FUSION. | COMPOSÉS.                | FORMULE.                | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>DE FUSION. | POINT<br>DE FUSION<br>du mélange. |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Paratoluidine . .  | $C^6H^4CH^3AzH^2$   | 107                   | 45°                 | + Azobenzide . . . .     | $(C^6H^5)^2Az^2O$       | 198                   | 36°                 | 13°5                              |
|                    |                     |                       |                     | + Binitrobenzine . . .   | $C^6H^4(AzO^2)^2$       | 168                   | 83°                 | 15°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Trinitrocrésol . . . . | $C^6H_2CH^3OH(AzO^2)^3$ | 243                   | 107°                | 70°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Mononitrophénol . .    | $C^6H^3OH(AzO^2)$       | 139                   | 45°                 | 30°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Binitrobenzine . . .   | $C^6H^4(AzO^2)^2$       | 168                   | 83°                 | 56°                               |
| Trinitrophénol . . | $C^6H^3OH(AzO^2)^3$ | 229                   | 122°                | + Binitrotoluène . . .   | $C^6H^3CH^3(AzO^2)^2$   | 182                   | 71°                 | 47°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Paranitraniline . . .  | $C^6H^4AzO^2AzH^2$      | 138                   | 147°                | 74°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Nitronaphtaline . .    | $C^{10}H^7AzO^2$        | 173                   | 61°                 | 49°                               |
|                    |                     |                       |                     | + Binitronaphtaline . .  | $C^{10}H^6(AzO^2)^2$    | 218                   | 135°                | 80°                               |

Tout changement apporté à ces proportions fait remonter le point de fusion du mélange.  
Par exemple :

| COMPOSÉS.             | POINT<br>DE FUSION. |                    | COMPOSÉS.              | POINT<br>DE FUSION. |                      | POINT<br>DE FUSION<br>du mélange. |
|-----------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Binitrotoluène . . .  | 71°                 | 1 molécule 182 gr. | + Binitrobenzine . . . | 85°                 | 1 molécule 168 gr. " | 40°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/2$ — 84 "         | 47°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/4$ — 42 "         | 54°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/5$ — 33 6         | 56°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/10$ — 16 8        | 64°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | 1 — 182 "            | 40°                               |
| Binitrobenzine . . .  | 85°                 | 1 molécule 168 gr. | + Binitrotoluène . . . | 71°                 | $1/4$ — 91 "         | 48°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/4$ — 45 5         | 54°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/5$ — 36 4         | 55°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/10$ — 18 2        | 59°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | 1 — 243 "            | 70°                               |
| Trinitrophénol . . .  | 107°                | 1 molécule 229 gr. | + Trinitrocrésol . . . | 107°                | $1/2$ — 121 5        | 78°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/4$ — 60 7         | 86°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/5$ — 48 6         | 101°                              |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/10$ — 24 3        | 108°                              |
| Trinitrocrésol . . .  | 107°                | 1 molécule 243 gr. | + Trinitrophénol . . . | 122°                | 1 — 229 "            | 70°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/2$ — 44 5         | 80°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/4$ — 57 2         | 89°                               |
|                       |                     |                    |                        |                     | $1/5$ — 45 8         | 98°                               |
| Nitrocrésol . . . . . | 107°                | —                  | —                      | 122°                | $1/10$ — 22 9        | 101°                              |

A l'aide de ces composés, qui jouent le rôle de combustibles, on peut former des explosifs remarquables en les associant soit à des comburants convenables, comme les chlorates et perchlorates alcalins, les nitrates alcalins et ammoniacaux, sans adjonction d'hydrocarbures, huiles, etc., soit à des éthers nitriques — et à la nitroglycérine en particulier, — ce qui permet dans ce dernier cas d'obtenir des dynamites dans lesquelles la nitroglycérine ne se décompose pas, même à très basse température. En outre, quelques-uns des composés dont

l'énumération succincte a été judicieusement choisie, sont par eux-mêmes des explosifs puissants, par exemple les mélanges d'acide picrique et trinitrocrésylique, dont les points de fusion sont suffisamment bas pour permettre de les couler dans les obus et autres projectiles creux à la température du bain-marie.

Ces types d'explosifs sont les suivants :

1° Explosifs obtenus par mélange direct du comburant au combustible représenté par la combinaison de deux corps nitrés. — Étant donné l'abaissement du point de fusion, l'emploi de

l'huile ou de toute autre matière destinée à donner au combustible la forme liquide, qui seule permet l'enrobage complet du comburant et atténue par sa fluidité la sensibilité du mélange, est inutile. On peut opérer à aussi basse température qu'on le souhaite, en choisissant judicieusement les composés.

La combinaison nitrée est fondue au bain-marie dans un récipient approprié. On y ajoute le comburant : chlorate, perchlorate ou nitrate broyé en poudre fine, et le mélange est trituré jusqu'à homogénéité parfaite. Le produit obtenu ainsi, très plastique à la température d'opération, est passé au tamis n° 20 ou 30, où il se grène et forme, en revenant à la température normale, une poudre sèche qui peut être lissée.

Ces mélanges peuvent être additionnés ou non de combustibles divers tels que : amidon, sucre, métaux divisés, etc.

Le comburant peut aussi être trempé pendant un certain temps, après avoir été moulé aux dimensions les plus convenables, dans l'un des composés ci-dessus décrits maintenu en fusion. On obtient un explosif très homogène, n'exsudant pas dans des limites de température définies par le point de fusion du combustible qui a concouru à son obtention.

A titre d'exemple, les compositions suivantes peuvent être indiquées :

|    |   |           |
|----|---|-----------|
|    | Chlorate de potasse.....                        | 72 p. 100 |
|    | Azobinitrotoluène (point de fusion, 34°5).....  | 28        |
| 35 | Nitrate d'ammoniaque.....                       | 63        |
|    | Azobinitrotoluène.....                          | 37        |
|    | Perchlorate d'ammoniaque...                     | 69 —      |
|    | Azobinitrotoluène.....                          | 31 —      |
| 40 | Chlorate de potasse.....                        | 79 —      |
|    | Azodiamidoazobenzol (point de fusion, 59°)..... | 21 —      |
|    | Chlorate de potasse.....                        | 65 —      |
|    | Picroazobenzol (point de fusion, 61°).....      | 35 —      |
| 45 | Chlorate de potasse.....                        | 76 —      |
|    | Azoparanitraniline (point de fusion, 66°).....  | 24 —      |

Ces proportions sont calculées pour obtenir comme produits finaux de l'oxyde de carbone et de l'eau, mais elles pourront, bien entendu, être modifiées en vue de réaliser une combus-

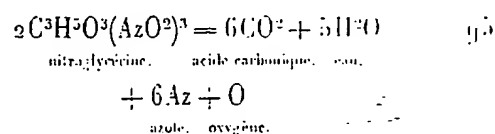
tion plus ou moins complète, suivant la force que devra avoir l'explosif et les conditions de son emploi; elles permettront ainsi d'obtenir toute une gamme d'explosifs, depuis les plus puissants, à température de détonation élevée, jusqu'aux grisoutines.

2° *Explosifs obtenus par addition aux éthers nitriques et particulièrement à la nitroglycérine des combinaisons des corps nitrés.* — On sait que la présence de corps étrangers ajoutés en quantité minime à la nitroglycérine a pour effet de retarder ou d'empêcher sa congélation. L'emploi de certains dérivés nitrés solides des carbures de la série aromatique a été indiqué autrefois et même récemment dans ce but.

L'avantage et la nouveauté de l'emploi des combinaisons décrites plus haut réside dans la possibilité de dissoudre ces combinaisons dans l'éther nitrique à température aussi basse que possible, ce qui supprime tout danger et ce qui ne pouvait pas se faire avec les corps dont il a été question plus haut, étant donné que le plus fusible d'entre eux fond vers 59°.

On peut ainsi dissoudre dans la nitroglycérine les combinaisons de l'azobenzol et de ses homologues, ce qu'il serait dangereux de faire avec l'azobenzol seul, qui fond à 66°5. Or, ce dernier corps possède la propriété, qu'il partage avec certains azoïques, d'abaisser considérablement la température de congélation de la nitroglycérine. De plus, l'azobenzol est un corps neutre qui ne peut pas provoquer l'altération et la décomposition de la nitroglycérine, accidents toujours à craindre avec certains dérivés nitrés qui sont très souvent plus ou moins acides, et enfin il communique aux dynamites qui le contiennent une insensibilité remarquable.

L'addition raisonnée des composés ci-dessus décrits aux dynamites leur donne une augmentation de puissance. On sait, en effet, que la nitroglycérine renferme un excès d'oxygène qui est mis en liberté au moment de sa détonation, ce que représente l'équation suivante :



Or, l'oxygène libre peut comburer le carbone et l'hydrogène que renferment les composés ajoutés à l'éther nitrique, et la formation

BEST AVAILABLE COPY

des gaz qui résultent de cette action augmente la puissance de l'explosif.

La proportion des composés nitrés à ajouter à la nitroglycérine pour obtenir tous ces avantages est approximativement de 5 p. 100.

La préparation des dynamites à l'aide de ce procédé consiste tout simplement à dissoudre la combinaison dans la nitroglycérine à sa température de fusion, puis à opérer la gélatinisation ou l'addition de Kieselgühr comme d'habitude.

Tout ce qui vient d'être dit s'applique aux éthers nitriques de la série grasse.

Si l'on a en vue la préparation des poudres sans fumée, on fait dissoudre la nitrocellulose ou les mélanges de nitrocellulose dans un solvant approprié tenant en solution la quantité voulue de la combinaison choisie.

3° *Explosifs pouvant servir notamment au chargement des projectiles creux (obus, torpilles, etc.).* — Les obus destinés à la destruction des parcs d'artillerie, des ouvrages militaires, des monuments, etc., sont aujourd'hui généralement chargés soit avec de l'acide picrique, soit avec du trinitrocrésol fondus.

Pour charger les obus, qui doivent être chauffés afin d'éviter une cristallisation trop rapide, le corps qui doit les remplir est amené à sa température de fusion dans un bain de chlorure de calcium, c'est-à-dire à 122° pour l'acide picrique et 107-108° pour le trinitrocrésol.

Sans vouloir prétendre que les deux corps nitrés peuvent s'altérer dans les conditions où généralement leur fusion s'opère, il y a lieu néanmoins de faire remarquer qu'on a toujours intérêt, au point de vue de la sécurité, à chauffer le moins possible les corps nitrés, quels qu'ils soient.

Or, avec le mélange par poids moléculaires, le point de fusion s'abaisse à 70°.

Les deux corps en poudre sont mélangés intimement et fondus au bain-marie.

On sera donc toujours ainsi au-dessous du point de fusion des deux composés, c'est-à-dire dans les meilleures conditions possibles au point de vue de la sécurité.

#### RÉSUMÉ :

1° Les explosifs qui font partie de la première catégorie, obtenus avec les composés indiqués au tableau ci-joint, ou ceux que les indications données permettent d'obtenir, associés à des comburants tels que chlorates et perchlorates alcalins, nitrates alcalins ou ammoniacaux, et dont l'association peut se faire sans danger et très intimement en l'absence d'huiles, hydrocarbures, etc., grâce à l'abaissement du point de fusion des composés qui dans l'explosif jouent le rôle de combustibles, et les procédés de fabrication qui permettent de les obtenir.

2° Les explosifs obtenus en associant les éthers nitriques avec quelques-uns des composés indiqués ci-dessus ou ceux que les indications données aident à préparer et qui permettent particulièrement d'obtenir des dynamites ne gelant pas, jouissant d'une conservation assurée et d'une notable augmentation de puissance, ainsi que les procédés à l'aide desquels on obtient ces explosifs.

3° Les explosifs puissants par eux-mêmes tels que les mélanges d'acide picrique et trinitrocrésylique, les procédés pour les obtenir et l'application de ces explosifs au chargement des projectiles creux (obus, torpilles, etc.).

C. GIRARD.

Par procuration :

Ch. THIRION et J. BONNET.

BEST AVAILABLE COPY